

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 décembre 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/000908 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08G 18/60, C08L 77/00, C08G 18/28

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; CRL - DPI, 85 avenue des Frères Perret, F-69192 SAINT FONS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/001900

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 20 juin 2003 (20.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0207714 21 juin 2002 (21.06.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR];
AVENUE RAMBOZ, B.P. 33, F-69192 SAINT FONS (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
BERNARD, Jean-Marie [FR/FR]; 320 Route du Large, F-69440 Saint Laurent d'Agnay (FR). BRIOIS, Jean-François [FR/FR]; 9, Passage des Alouettes, F-LYON 69008 (FR). ROCHE, Eric [FR/FR]; Route de Mongey, F-38200 LUZINAY (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: EXPANSIBLE POLYAMIDE COMPOSITION AND POLYAMIDE FOAM DERIVED THEREFROM

(54) Titre : COMPOSITION POLYAMIDE EXPANSIBLE ET MOUSSE POLYAMIDE OBTENUE A PARTIR DE CETTE COMPOSITION

(57) Abstract: The invention concerns an expansible polyamide composition and a polyamide foam derived therefrom. Said composition comprises a compound including at least one isocyanate function, one polyamide, and one compound including at least one carboxylic acid function. The invention also concerns a method for making a polyamide foam based on said composition.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition polyamide expansible et une mousse polyamide obtenue à partir de cette composition. Cette composition comprend un composé comprenant au moins une fonction isocyanate, un polyamide, et un composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique. L'invention concerne également un procédé de préparation d'une mousse polyamide à partir de cette composition.



WO 2004/000908 A1

**COMPOSITION POLYAMIDE EXPANSIBLE ET MOUSSE POLYAMIDE OBTENUE A
PARTIR DE CETTE COMPOSITION**

La présente invention concerne une composition polyamide expansible et une
5 mousse polyamide obtenue à partir de cette composition, ainsi qu'un procédé d'obtention
de la mousse.

Les mousses synthétiques sont utilisées dans de nombreux domaines, telles que
l'isolation thermique ou phonique, la sellerie etc.

On distingue essentiellement deux types de mousses : les mousses structurales et
10 les mousses non structurales.

Les mousses structurales sont des mousses rigides composées d'un cœur de
faible densité et d'une peau dont la densité est proche de celle du polymère composant la
matrice. Ces mousses peuvent être utilisées comme structures allégées dans le domaine
de l'aéronautique ou de l'automobile par exemple.

15 Les mousses non structurales peuvent être flexibles ou rigides. Les mousses
rigides sont utilisées dans le domaine de l'isolation thermique (le gaz présent dans les
cellules joue le rôle d'isolant). Les mousses flexibles sont utilisées dans le domaine de
l'ameublement et de la sellerie, pour leurs propriétés de compressibilité et
d'amortissement, dans le domaine de l'emballage en raison de leur faible poids, ainsi que
20 dans le domaine de l'isolation phonique (les mousses présentant une porosité ouverte
ont la particularité d'absorber certaines fréquences).

On connaît différentes méthodes pour obtenir des mousses de polymère
thermoplastique, telles que des mousses de polystyrène, de PVC, de polyéthylène, de
polypropylène, etc.

25 Il est connu d'injecter des gaz sous pression dans le polymère à l'état fondu.

Il est également connu d'incorporer des porophores -charges instables
thermiquement- dans le polymère à l'état fondu, qui libèrent un gaz lors de leur
décomposition. Le contrôle de cette méthode est parfois difficile et les cellules générées
peuvent alors être de taille irrégulière.

30 Il est également possible d'introduire dans le polymère à l'état fondu des composés
dissous dans le fondu, la mousse étant obtenue par volatilisation de ces composés.

Enfin, il est connu d'obtenir des mousses à l'aide d'une réaction chimique
dégageant du gaz, comme du dioxyde de carbone. C'est le cas par exemple des
mousses polyuréthane obtenues par réaction entre des isocyanates, des polyols et de
35 l'eau conduisant à la formation de polyuréthane avec libération de dioxyde de carbone.

Des mousses de polyamide peuvent également être obtenues par voie chimique, en mettant en présence des isocyanates et des lactames ainsi que des bases pour activer la polymérisation anionique.

5 La présente invention propose une autre voie chimique de réalisation de mousses polyamides, à partir d'une composition expansible comportant un composé comprenant au moins une fonction isocyanate, un polyamide et un composé comprenant au moins une fonction acide. La préparation de la composition et de la mousse est simple, la mousse est obtenue *in situ* sans nécessité d'introduction de composés extérieurs, et directement à partir de la composition. Le procédé de préparation de la mousse permet
10 notamment le contrôle de la réaction de moussage. Ce procédé est également flexible : en effet des mousses de nature et de propriétés diverses et variées peuvent être obtenues aisément par ce procédé notamment par le choix adéquat de la nature et des caractéristiques du polyamide de la composition.

L'invention propose dans un premier objet une composition expansible comprenant
15 au moins les composés suivants :

A : un composé comprenant au moins une fonction isocyanate

B : un polyamide

C : un composé comprenant au moins une fonction acide, de préférence carboxylique

20 L'invention propose dans un deuxième objet un procédé de préparation d'une mousse polyamide à partir d'une composition expansible telle que décrite ci-dessus, comportant au moins les étapes suivantes :

a) chauffer la composition à une température au moins égale à 80°C

b) stabiliser la structure alvéolaire obtenue

25 L'invention propose enfin une mousse polyamide obtenue à partir du procédé décrit ci-dessus

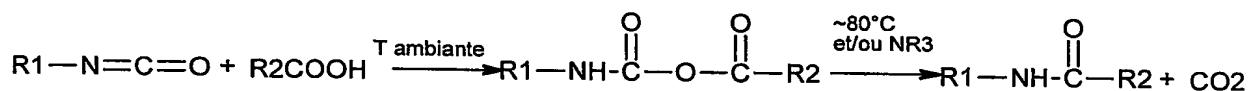
Par fonction acide, on entend toute fonction acide qui peut par réaction avec une fonction isocyanate permettre la libération de dégagement gazeux généralement de dioxyde de carbone ; à titre d'exemple on peut citer les fonctions acide carboxylique, phosphorique, sulfonique etc. On préfère toutefois les fonctions acide carboxylique. Par
30 fonction acide, on entend également les fonctions dérivées de la fonction acide, telle que la fonction anhydride d'acide, chlorure d'acide, ester etc. Ces fonctions dérivées conduisent soit directement à un dégagement gazeux généralement de dioxyde de carbone par réaction à chaud avec la fonction isocyanate, soit indirectement après
35 réaction des fonctions dérivées avec un composé régénérant la fonction acide; à titre d'exemple de fonction dérivée pouvant conduire à un dégagement gazeux indirectement,

on peut citer la fonction chlorure d'acide ou la fonction anhydride d'acide carboxylique pour lesquelles la fonction acide carboxylique peut être régénérée par réaction avec l'eau.

Le composé C de la composition comprend au moins une fonction acide. Le polyamide de l'invention B comprend généralement également des fonctions acide carboxylique ; ces fonctions peuvent être présentes aux extrémités terminales du polyamide, et/ou réparties le long de la chaîne polyamide. Les fonctions acide le long de la chaîne polyamide notamment peuvent être introduites à la polycondensation à l'aide d'un comonomère tel qu'un aminodiacide par exemple, ou par fonctionnalisation par exemple des liaisons amides par réaction avec un aldéhyde acide notamment.

Le composé A peut également comprendre des fonctions acide, notamment acide carboxylique.

Ces fonctions acide carboxylique sont susceptibles de réagir avec les fonctions isocyanate du composé A selon la réaction suivante :



De manière générale la composition expansible de l'invention comprend une quantité respective de fonctions acide et de fonctions isocyanate adaptée au dégagement gazeux notamment de dioxyde de carbone désiré et donc à la densité de la mousse que l'on souhaite obtenir à partir de la composition expansible.

Les fonctions acide peuvent être apportées par le composé C seul, par le polyamide B seul, par le composé A seul, par deux quelconques de ces composés A, B et C, ou par les trois composés A, B et C.

Le cas où les fonctions acide sont apportées par le polyamide seul correspond à un mode particulier de réalisation de l'invention, dans lequel le composé C est le polyamide B.

Le cas où les fonctions acide sont apportées par le composé A seul correspond à un autre mode particulier de réalisation de l'invention, dans lequel le composé C est le composé A.

Le polyamide B de l'invention est un polyamide du type de ceux obtenus par polycondensation à partir de diacides carboxyliques et de diamines, ou du type de ceux obtenus par polycondensation de lactames et/ou aminoacides. Le polyamide B de l'invention peut être un mélange de polyamides de différents types et/ou du même type, et/ou des copolymères obtenus à partir de différents monomères correspondant au même type et/ou à des types différents de polyamide.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polyamide présente un nombre de moles de fonctions acide supérieur au nombre de moles de fonctions amine, on parle généralement dans ce cas d'un polyamide présentant un excédent de groupements terminaux acides.

5 Le polyamide B de l'invention peut être un oligomère. La masse moléculaire en nombre du polyamide de l'invention est avantageusement supérieure ou égale à 1000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 3000 g/mol.

A titre d'exemple de polyamide pouvant convenir pour l'invention, on peut citer le polyamide 6, le polyamide 6,6, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4,6 ;
10 6,10 ; 6,12 ; 12,12, 6,36 ; les polyamides semi-aromatiques, les polyphthalamides obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL, leurs copolymères et alliages.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polyamide est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolymères.

15 Selon une variante particulière de l'invention, le polyamide de l'invention est un polyamide linéaire.

Selon une autre variante particulière de l'invention, le polyamide de l'invention comprend des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes
20 macromoléculaires étoiles ou H sont par exemple décrits dans les documents FR 2 743 077, FR 2 779 730, US 5 959 069, EP 0 632 703, EP 0 682 057 et EP 0 832 149.

Selon une autre variante particulière de l'invention, le polyamide de l'invention est un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces copolyamides de structure arbre statistique ainsi que leur procédé d'obtention sont notamment décrits dans
25 le document WO 99/03909.

Le polyamide de l'invention peut également être une composition comprenant un polyamide linéaire et un polyamide étoile, H et/ou arbre tels que décrits ci-dessus.

Le polyamide de l'invention peut également être une composition comprenant un copolyamide hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO 00/68298.

30 Le polyamide peut comporter éventuellement d'autres fonctions telles que des fonctions ester, et / ou urée, et / ou carbonates, et / ou éther, etc..

Le composé A de l'invention est un composé comprenant au moins une fonction isocyanate, il peut s'agir d'un mélange de composés comprenant au moins une fonction isocyanate.

35 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le composé A est un polyisocyanate.

Par polyisocyanate, on entend un composé comprenant au moins deux fonctions isocyanate.

Le polyisocyanate de l'invention est de préférence un polyisocyanate de formule (I) suivante : $Y-(-N=C=O)_n$

5 dans laquelle Y est un groupement polyvalent substitué ou non, comprenant ou non des hétéroatomes, aromatique, aliphatique, cycloaliphatique ou hétérocyclique et n est au moins égal à 1. Des exemples de polyisocyanates pouvant convenir sont l'isophorone diisocyanate, le 1,3- et 1,4-cyclohexane diisocyanate, le 1,2-éthylène diisocyanate, le 1,4-tétraméthylène diisocyanate, le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 2,2,4 et 2,4,4-
10 triméthyl-1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 1,12-dodécane diisocyanate, le .alpha.,.alpha.'-diisocyanatodipropyl éther, le 1,3-cyclobutane diisocyanate, le 2,2- et 2,6-diisocyanato-1-méthylcyclohexane, le 2,5 et 3,5-bis(isocyanatométhyl)-8-méthyl-1,4-méthano-décahydro-naphthalène, le 1,5-, 2,5-, 1,6- et 2,6-bis(isocyanatométhyl)-4,7-méthano-hexahydroindane, le 1,5-, 2,5- et 2,6-bis (isocyanato)-4,7-
15 méthanehexahydroindane, le 2,4'- et 4,4'-dicyclohexyl diisocyanate, le 2,4- et 2,6-hexahydrotolylène diisocyanate, le perhydro-2,4'- et 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le .alpha.,.alpha.'-diisocyanato-1,4-diéthylbenzène, le 1,3-et 1,4-phénylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatobiphényl, le 4,4'-diisocyanato-3,3'-dichlorobiphényl, le 4,4'-diisocyanato-3,3'-diméthoxybiphényl, le 4,4'-diisocyanato-3,3'-diméthylbiphényl, le 4,4'-
20 diisocyanato-3,3'-diphénylbiphényl, le 2,4'- et 4,4'-diisocyanato diphénylméthane, le naphthylène 1,5-diisocyanate, le 2,4- et 2,6-toluène diisocyanate, le N,N'-(4,4'-diméthyl-3,3'-diisocyanatodiphényl)uretdione, le m-xylylène diisocyanate, le dicyclohexylméthane diisocyanate, le tétraméthylxylylène diisocyanate, le 2,4,4'-triisocyanatodiphényl éther, le 4,4',4"-triisocyanatotriphénylméthane, et les analogues et mélanges. Comme exemples
25 de tels oligomères polyisocyanates, on peut citer les trimères isocyanurates (HDI-trimères) tels que le Tolonate HDT® de la société Rhodia, les biurets tels que le tolonate HDB® de la société RHODIA. D'autres exemples d'oligomères isocyanate sont les oligomères isocyanate aliphatiques tels que l'isophorone diisocyanate dimère ou trimère, le trimère hexaméthylène diisocyanate asymétrique, ainsi que les dérivés
30 d'hexaméthylène diisocyanate de haute fonctionnalité et de faible viscosité, et les dimères et trimères de norbornène diisocyanate.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polyisocyanate est un mélange de composés polyisocyanates de fonctionnalité moyenne comprise entre 2 et 8 (bornes incluses), de préférence de fonctionnalité comprise entre 3 et 7 (bornes
35 incluses). On définit la fonctionnalité comme le nombre de fonctions isocyanates portées par chacune des molécules constitutives du mélange.

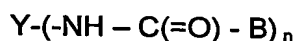
On peut citer comme exemple de mélanges de polyisocyanate les trimères isocyanurates tels que l'hexaméthylène diisocyanate trimère (HDT), l'isophorone diisocyanate trimère (IPDT) standards dont la fonctionnalité moyenne est d'environ 3,5.

On peut également utiliser les dérivés polyisocyanates isocyanurates du toluène diisocyanate (TDI) ou du méthane diphényl isocyanate (MDI).

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polyisocyanate est un diisocyanate, c'est-à-dire un polyisocyanate comprenant deux fonctions isocyanates, ou un triisocyanate, c'est-à-dire un polyisocyanate comprenant trois fonctions isocyanates. De façon avantageuse, le polyisocyanate est un isocyanurate.

De manière avantageuse, le composé A comprenant au moins une fonction isocyanate est différent d'un prépolymère ou d'un polymère.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les fonctions isocyanate du composé A sont protégées tout ou partie par un groupement protecteur, généralement lié à la fonction isocyanate par liaison covalente. Le polyisocyanate protégé de l'invention est de préférence un polyisocyanate de formule (II) suivante :



avec B le reste du groupe protecteur BH, Y et n ayant la même signification que dans la formule (I) ci-dessus.

On peut citer comme exemple de groupement protecteur BH pouvant convenir dans le cadre de l'invention les lactames tels que le caprolactame ou le dodécalactame ; les oxymes tels que le 2-butanonoxime, le pyruvatoxime, l'acétonoxime ou le benzophénoxime ; les composés hétérocycliques éventuellement substitués tels que les dérivés du pyrazole, du triazole, de l'imidazole, du benzotriazole ou leurs dérivés alkyles tels que le diméthyl pyrazole, le méthyl pyrazole, les diméthyles triazole, les 2 éthyl ou propyl imidazole ; les alcools ou phénols et leurs dérivés tels que le tertio butanol, le méthanol, l'éthanol, le phénol, les acides para ou ortho hydroxybenzoïques ou leurs esters de (cyclo)alkyle, les dialkyl malonate, les acides hydroxamiques etc.

Un cas particulier de protection des fonctions isocyanate est le cas des uretidine diones qui consiste en une protection de la fonction isocyanate par elle même.

Les fonctions isocyanate peuvent également être protégées sous forme de N acylurée par réaction des fonctions isocyanate sur des fonctions amide, celles-ci pouvant être celles du polyamide.

On peut utiliser dans le cadre de l'invention des mélanges de groupements protecteurs.

Les polyisocyanates protégés sont des composés liquides ou des formulations solides. En général ces formulations ne contiennent pas de solvants.

Les groupements protecteurs de l'invention sont de préférence les lactames et plus préférentiellement le caprolactame.

Les composés polyisocyanates peuvent éventuellement comporter d'autres fonctions telles que des liaisons urée et/ou biuret, et/ou carbamate et/ou allophanate et/ou ester et/ou carbonates et/ou ether.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la température de « déprotection » des fonctions isocyanate du composé A est supérieure ou égale à la température de fusion ou de ramollissement du polyamide B. Dans le cadre de la présente invention, la température de « déprotection » des fonctions isocyanate du composé A est la température à laquelle on observe le clivage de la liaison covalente entre le groupement protecteur et la fonction isocyanate, et au-delà de laquelle la fonction isocyanate est à nouveau libre et réactive. La température de « déprotection » des fonctions isocyanate varie notamment en fonction de la nature du groupement protecteur ; le choix du groupement protecteur peut donc être adapté, par exemple à la température de fusion du polyamide B choisi pour la composition. La température de ramollissement du polyamide est la température à partir de laquelle le polyamide est déformé lorsqu'on lui applique une contrainte donnée.

La protection des fonctions isocyanate du composé A est généralement réalisée préalablement à la préparation de la composition de l'invention. Elle peut cependant également être mise en œuvre lors de la préparation de la composition de l'invention, par exemple par introduction du groupement protecteur au moment de la mise en présence des constituants de la composition.

Par fonction isocyanate du composé A au sens de l'invention, on entend aussi bien les fonctions isocyanate protégées par un groupement protecteur que les fonctions isocyanate non protégées. Par exemple lorsque l'on parle de nombre de moles de fonctions isocyanate du composé A, si ces fonctions sont protégées par un groupement protecteur ou un mélange de groupements protecteurs, il s'agira du nombre de moles de fonctions isocyanate protégées.

Le composé C comprenant au moins une fonction acide est de préférence un polyacide, c'est-à-dire un composé comprenant au moins deux fonctions acide. On peut utiliser des mélanges de différents composés C.

Le composé C peut aussi être un composé comprenant une fonction acide et une autre fonction, réactive avec la fonction carboxylique ou amine du polyamide, on peut ainsi citer à titre d'exemple de fonction réactive les fonctions amines primaires ou secondaires, alcools, sulfhydriles etc. Comme exemple de tel composé C, on peut citer l'acide citrique. Les fonctions réactives préférées sont les fonctions amines primaires ou secondaires.

Le composé C de l'invention est de préférence un diacide carboxylique. On peut citer à titre d'exemple de diacide carboxylique l'acide adipique, l'acide dodécanedioïque, l'acide téréphtalique etc..

5 La composition expansible de l'invention peut également comprendre, outre les composés A, B, et C, des agents porogènes qui permettront d'amplifier le phénomène de moussage lors de la préparation de la mousse à partir de la composition. De tels agents porogènes sont connus de l'homme du métier.

10 La composition expansible de l'invention peut également comprendre d'autres additifs utiles pour la préparation ultérieure de la mousse, tels que des surfactants, des nucléants comme le talc, des plastifiants etc. Ces additifs sont connus de l'homme du métier.

15 La composition peut également comprendre des charges de renfort telles que des fibres de verre, des matifiants tels que le dioxyde de titane ou le sulfure de zinc, des pigments, des colorants, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antissalissure, des agents antistatiques, des ignifugeants, des charges de haute ou faible densité etc. Cette liste n'a aucun caractère exhaustif.

20 Toute méthode connue de l'homme du métier pour préparer une composition peut être utilisée pour préparer la composition de l'invention, comprenant les composés A, B, et C. On peut par exemple réaliser un mélange intime des poudres des différents composés. Il est également possible d'introduire les composés A et C dans le polyamide B à l'état fondu. Le mélange peut par exemple être réalisé dans un dispositif d'extrusion. Le polyamide B peut également se présenter sous la forme de granulés, que l'on enrobe par les composés A et C. Un autre mode de préparation de la composition convenable dans le cadre de l'invention est l'empâtage des différents composés.

25 Lorsque la composition est préparée à l'aide d'un dispositif d'extrusion par exemple, celle-ci peut ensuite être mise sous forme de granulés. Ces granulés pourront ensuite être utilisés tels quels ou par exemple être broyés sous forme de poudre -de granulométrie adaptée- préalablement à la préparation de mousse à partir de la composition expansible. La granulométrie de la composition sous forme de poudre est 30 avantageusement inférieure ou égale à 1 mm, de préférence inférieure ou égale à 500 μm .

La composition de l'invention peut également se présenter ou être mise sous forme de liquide ou de gel par exemple, à l'aide de tout moyen connu de l'homme du métier.

35 Lorsque les fonctions isocyanate du composé A sont protégées par un groupement protecteur, la température mise en œuvre lors de la préparation de la composition est de préférence inférieure à la température de « déprotection » des fonctions isocyanate.

Dans un deuxième objet, l'invention concerne un procédé de préparation d'une mousse polyamide à partir d'une composition expansible telle que décrite ci-dessus, comportant au moins les étapes suivantes :

- a) chauffer la composition à une température au moins égale à 80°C
- 5 b) stabiliser la structure alvéolaire obtenue

La température de l'étape a) doit être suffisante pour qu'il y ait réaction entre les fonctions isocyanate et les fonctions acide carboxylique de la composition, ainsi qu'un dégagement gazeux généralement de dioxyde de carbone et la formation d'une structure alvéolaire. La température et la cinétique de réaction de décarboxylation sont dépendants
10 de la nature des différents constituants de la mousse, c'est-à-dire des composés A, B et C, et de la présence ou non de catalyseurs. En général cette température est au moins égale à 80°C.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la température lors de l'étape a) est supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du polyamide
15 B.

L'étape a) est généralement réalisée à l'état fondu. Un dispositif d'extrusion peut être utilisé lors de cette étape.

La durée de l'étape a) varie en fonction du dispositif utilisé. On peut mettre en œuvre lors de cette étape un catalyseur, ou un mélange de catalyseurs.

Un catalyseur peut par exemple être utilisé pour accélérer la cinétique de déprotection ou abaisser la température de déprotection des fonctions isocyanate du composé A. A titre d'exemple de catalyseur on peut citer les dérivés métalliques tels que ceux de l'étain (tel que le dibutyldilaurate d'étain), du zinc (tel que l'octoate de zinc), du bismuth, les amines tertiaires telles que la diazabicyclooctane (DABCO), la
20 diazabicycloundécène (DBU). Un autre catalyseur peut être utilisé pour accélérer la réaction de décarboxylation de l'anhydride carbamique et d'acide obtenu par réaction de la fonction acide avec la fonction isocyanate ; à titre d'exemple on peut citer les amines tertiaires telles que la diazabicyclooctane (DABCO), la diazabicycloundécène (DBU), la triéthylamine.
25

La préparation de la composition de l'invention et la préparation de la mousse à partir de cette composition peuvent s'effectuer simultanément. Elles peuvent être mises en œuvre dans des réacteurs identiques, tels qu'un dispositif d'extrusion.
30

Lorsque les fonctions isocyanate du composé A de la composition expansible sont protégées, la température de l'étape a) est supérieure ou égale à la température de
35 « déprotection » des fonctions isocyanate du composé A.

Des agents porogènes peuvent être introduits lors de l'étape a), ainsi que des surfactants, des nucléants comme le talc, des plastifiants etc.

D'autres composés peuvent également être introduits lors de l'étape a), tels que charges de renfort comme les fibres de verre, des matifiants comme le dioxyde de titane ou le sulfure de zinc, des pigments, des colorants, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antisalissure, des agents antistatiques, des ignifugeants etc. Cette liste n'a aucun caractère exhaustif.

L'étape b) de stabilisation de la structure alvéolaire peut être obtenue par exemple par voie chimique -par réticulation du polyamide- et/ou par voie physique -par exemple par refroidissement à une température inférieure ou égale à la température de transition vitreuse ou de fusion du polyamide. La réticulation du polyamide peut être réalisée à l'aide d'agents réticulants connus de l'homme du métier. Ce sont en général des composés comprenant au moins deux fonctions réactives avec les fonctions acide et/ou amine du polyamide. Généralement ces composés comprennent au moins trois fonctions réactives. On peut citer à titre d'exemple d'agents réticulants les carbonylbislactames tels que le carbonylbiscaprolactame, le bisoxazine, le bisoxazoline. Ces agents réticulants sont de préférence introduits lors de la préparation de la composition à expanser.

La structure mousse obtenue peut être mise en forme de granulés qui peuvent être fondus ou non ultérieurement, ou mise en forme par moulage par exemple.

L'invention concerne enfin des mousses polyamide obtenues par le procédé décrit ci-dessus. Les mousses obtenues selon ce procédé présentent avantageusement une masse volumique inférieure ou égale à $0,5 \text{ g/cm}^3$, de préférence inférieure ou égale à $0,3 \text{ g/cm}^3$

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

EXEMPLES

Composés utilisés

Composé B1 : copolyamide 6 / 6,6 (60/40) présentant un excédent de groupements terminaux acides (GTC=480 méq/kg), de viscosité relative mesurée dans l'acide formique 90% à 25°C de 33ml/g

Composé B2 : copolyamide 6 / 6,6 (60/40) de viscosité relative mesurée dans l'acide formique 90% à 25°C de 120 ml/g

Composé B3 : copolyamide 6 / 6,6 (60/40) de viscosité relative mesurée dans l'acide formique 90% à 25°C de 140 ml/g

Composé B4 : copolyamide 6 / 6,6 (60/40) présentant un excédent de groupements terminaux acides (GTC=1200 méq/kg),

Composé A1 : isophorone diisocyanate trimère (IPDT) dont les fonctions isocyanate sont protégées par de l' ϵ -caprolactame, présentant un titre en fonction isocyanate de 3200 méq/kg.

Composé A2 : mélange isophorone diisocyanate (IPDI) et isophorone diisocyanate trimère (IPDT) dont les fonctions isocyanate sont protégées par de l' ϵ -caprolactame, commercialisé par la société Bayer sous la référence Crelan LS2256®

Composé D1 : talc (silicate de magnésium) commercialisé par la société Luzenac Europe sous la référence Mistron Vapor RP6®, présentant une granulométrie de 7 μ m.

Composé D2 : silice commercialisée par la société Rhodia sous la référence Tixosil 365® et de granulométrie moyenne 3.5 μ m.

Composé C : acide adipique commercialisé par la société Rhodia

Les compositions préparées sont détaillées dans le tableau 1. Les proportions sont indiquées en pourcentages en poids dans la composition.

Tableau 1

Composé	Composition E	Composition F	Composition G	Composition H	Composition J	Composition K
B1	85.8	-	-	-	-	-
B2	-	83.3	-	-	-	-
B3	-	-	83.3	58.6	57.1	57.1
B4	-	-	-	26.3	26.3	26.3
A1	12.9	12.9	12.9	15.1	15.1	-
A2	-	-	-	-	-	15.1
D1	1.3	1.5	1.5	-	-	-
D2	-	-	-	-	1.5	1.5
C	-	2.4	2.4	-	-	-

Exemple 1

La composition E est obtenue par mélange des différents composés en extrudeuse monovis BRABENDER, présentant un rapport longueur/diamètre égal à 20. Les conditions d'extrusion sont les suivantes:

-Températures: 150-175-175-175°C

-Débit: 2 kg/heure

La composition extrudée est refroidie dans l'eau à température ambiante. Elle présente une densité de 1.1. La composition est broyée grossièrement jusqu'à obtenir une granulométrie de 1-2 mm.

3g de cette composition sont placés dans un moule en pyrex préalablement enduit d'agent de démoulage. Le moule est chauffé à une température de 190°C pendant 30 min dans une étuve à chaleur tournante. Une éprouvette de polyamide expansé rigide de

densité 0.25 est ainsi obtenue. La distribution cellulaire est de type fermée. La taille des cellules varie entre 0.1 et 1 mm de diamètre.

A titre informatif, si la composition E est remplacée par le composé A1 seul dans l'exemple 1, la densité de l'éprouvette obtenue est de 1.1.

5

Exemple 2

10 g de la composition E telle qu'obtenue à l'exemple 1 (de granulométrie 1-2 mm) sont cryobroyés jusqu'à obtenir une poudre de granulométrie moyenne 300 μm . 3 g de cette composition est placé dans un moule en pyrex préalablement enduit d'agent de démoulage. Le moule est chauffé à une température de 190°C pendant 30 min dans une étuve à chaleur tournante. Une éprouvette de polyamide expansé rigide de densité 0.2 est ainsi obtenue. La distribution cellulaire est de type fermée, et elle est assez régulière. La taille des cellules varie entre 0.1 et 0.2 mm de diamètre.

15

Exemple 3

Les différents composés de la composition F sont mélangés sous forme de poudre, puis le mélange obtenu est cryobroyé jusqu'à obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 300 μm . L'homogénéisation est réalisée au cours du processus de broyage.

20

3g de cette composition sont ensuite placés dans un moule en pyrex préalablement enduit d'agent de démoulage. Le moule est chauffé à une température de 190°C pendant 30 min dans une étuve à chaleur tournante. Une éprouvette de polyamide expansé semi-rigide de densité 0.2 est ainsi obtenue. La distribution cellulaire est de type fermée, et elle est assez régulière. La taille des cellules varie entre 0.1 et 0.2 mm de diamètre.

25

Exemple 4

Les différents composés de la composition F sont mélangés sous forme de poudre, puis le mélange obtenu est cryobroyé jusqu'à obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 300 μm . L'homogénéisation est réalisée au cours du processus de broyage.

30

3g de cette composition sont ensuite placés dans un moule en pyrex préalablement enduit d'agent de démoulage. Le moule est chauffé à une température de 190°C pendant 40 min dans une étuve à chaleur tournante. Une éprouvette de polyamide expansé semi-rigide, de densité 0.15 est ainsi obtenue. La distribution cellulaire est de type fermée, et elle est assez régulière. La taille des cellules varie entre 0.1 et 0.2 mm de diamètre.

35

Exemple 5

Les différents composés de la composition H sont mélangés sous forme de poudre, puis le mélange obtenu est cryobroyé jusqu'à obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 300µm. L'homogénéisation est réalisée au cours du processus de broyage.

5 3g de cette composition sont ensuite placés dans un moule en pyrex préalablement enduit d'agent de démoulage. Le moule est chauffé à une température de 190°C pendant 40 min dans une étuve à chaleur tournante. Une éprouvette de polyamide expansé de densité 0.25 est ainsi obtenue. La distribution cellulaire est de type fermée, et elle est régulière. La taille des cellules varie entre 0.1 et 0.2 mm de diamètre.

10 Le module de Young de l'éprouvette obtenue est mesuré sur une série de 4 éprouvettes cylindriques de diamètre 26.5 mm et d'épaisseur 15.8 mm. La mesure est réalisée à l'aide de l'appareil INSTRON 1185 dans les conditions suivantes :

Température : 23°C

Humidité relative : 50%

15 Vitesse de déplacement : 20mm/min

A l'aide de cet appareil on enregistre la courbe Contrainte-Déformation

La figure 1 représente la courbe contrainte-déplacement correspondant à l'éprouvette de composition H

Le module moyen mesuré est de 43.4 MPa .

20

Exemple 6

La composition J est obtenue par mélange des différents composés dans un malaxeur BUSS 46 équipé d'une coupe en tête noyée. Les conditions d'extrusion sont les
25 suivantes:

-Températures: 175-170-160-155-155-140°C

-Débit: 9 kg/heure

Des billes de polyamide « prêt à mousser » de diamètre 1.5mm sont ainsi obtenues. Ces billes sont ensuite alimentées dans une presse à injecter Billion Stabilog
30 équipée d'un moule « plaque » de dimension 85x85x5 mm à injection directe centrale. Le profil de température sur les éléments de chauffe est le suivant : zone d'alimentation 165°C-165°C-190°C. La température de la buse est maintenue à 240°C.

Une plaque de densité 0.45 (peau incluse) est obtenue.

35 Exemple 7

La composition K est obtenue par mélange des différents composés dans un co malaxeur BUSS 46 équipé d'une coupe en tête noyée. Les conditions d'extrusion sont les suivantes:

-Températures: 175-170-160-155-155-140°C

5 -Débit: 9 kg/heure

Des billes de polyamide « prêt à mousser » de diamètre 1.5mm sont ainsi obtenu es. Ces billes sont ensuite alimentées dans une presse à injecter Billion Stabilog équipée d'un moule « plaque » de dimension 85x85x5 mm à injection directe centrale. Le profil de température sur les éléments de chauffe est le suivant : zone d'alimentation
10 165°C-165°C-190°C. La température de la buse est maintenue à 240°C.

Une plaque de densité 0.45 (peau incluse) est obtenue.

REVENDEICATIONS

1. Composition expansible comprenant au moins les composés suivants :

A : un composé comprenant au moins une fonction isocyanate

B : un polyamide

C : un composé comprenant au moins une fonction acide, de préférence carboxylique

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyamide est un oligomère ou un polymère de masse moléculaire en nombre supérieure ou égale à 1000 g/mol.

3. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyamide est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolymères.

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyamide est un polyamide linéaire

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyamide comprend des chaînes macromoléculaires étoiles ou H

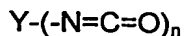
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyamide est un copolyamide de structure arbre statistique

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyamide est une composition comprenant un polyamide linéaire et un polyamide étoile et/ou H et/ou arbre

8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyamide est une composition comprenant un copolyamide hyperbranché

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé A est un polyisocyanate

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le polyisocyanate est un polyisocyanate de formule (I) :



dans laquelle Y est un groupement polyvalent substitué ou non, comprenant ou non des hétéroatomes, aromatique, aliphatique, cycloaliphatique ou hétérocyclique et n est au moins égal à 1

5

11. Composition selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisée en ce que le polyisocyanate est un diisocyanate ou un triisocyanate.

10

12. Composition selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisée en ce que le polyisocyanate est un isocyanurate.

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé A est différent d'un prépolymère ou d'un polymère.

15

14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les fonctions isocyanate du composé A sont protégées par un groupement protecteur

15. Composition selon la revendication 13, caractérisé en ce que le groupement protecteur est un lactame, de préférence le caprolactame

20

16. Composition selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisée en ce que la température de déprotection des fonctions isocyanate du composé A est supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du polyamide B.

25

17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé C est un diacide carboxylique.

18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé C est le polyamide B.

30

19. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un porophore

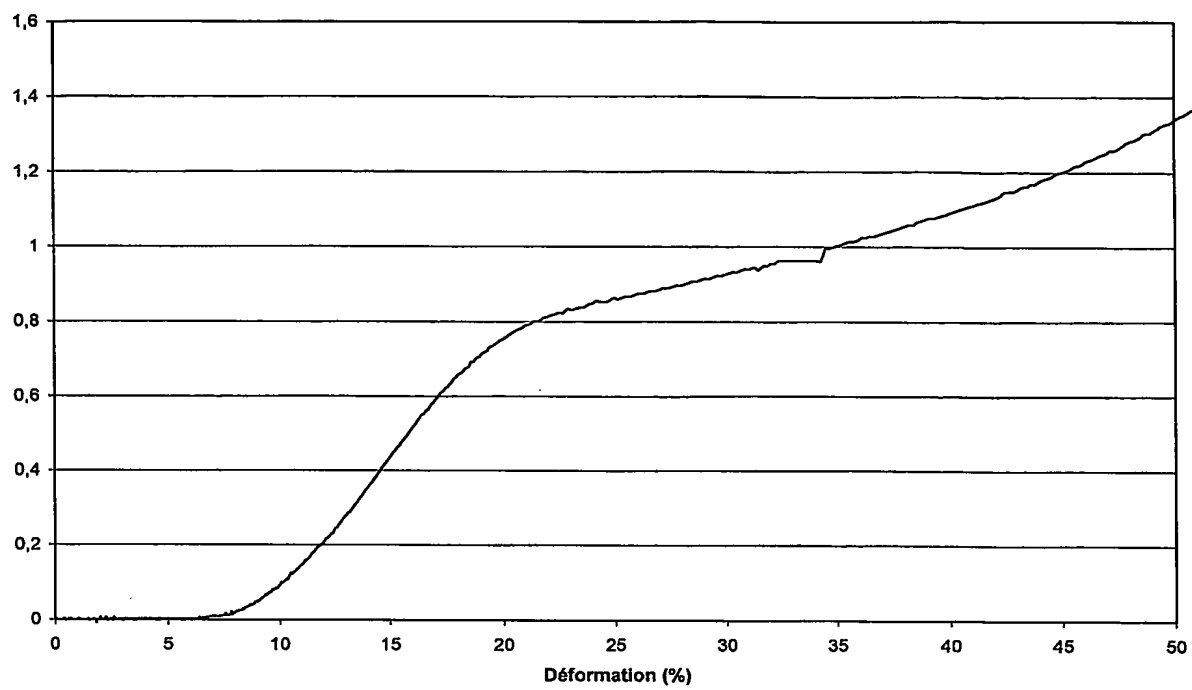
20. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un nucléant et/ou un surfactant et/ou un plastifiant

35

21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend des charges de renfort telles que des fibres de verre, des matifiants tels que le dioxyde de titane ou le sulfure de zinc, des pigments, des colorants, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antisalissure, des agents antistatiques, et/ou des ignifugeants.
22. Procédé de préparation d'une mousse polyamide à partir d'une composition expansible selon l'une des revendications 1 à 21, comportant au moins les étapes suivantes :
- a) chauffer la composition à une température au moins égale à 80°C
- b) stabiliser la structure alvéolaire obtenue
23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que la température de l'étape a) est supérieure ou égale à la température de fusion ou de ramollissement du polyamide de la composition
24. Procédé selon l'une des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce que la température de l'étape a) est supérieure ou égale à la température de déprotection des fonctions isocyanate du composé A
25. Procédé selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que l'on introduit un agent porogène à l'étape a)
26. Procédé selon l'une des revendications 22 à 25, caractérisé en ce que l'on introduit à l'étape a) un nucléant et/ou un surfactant et/ou un plastifiant
27. Procédé selon l'une des revendications 22 à 26, caractérisé en ce que l'on introduit à l'étape a) des charges de renfort telles que des fibres de verre, des matifiants, des pigments, des colorants, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antisalissure, et/ou des agents antistatiques.
28. Procédé selon l'une des revendications 22 à 27, caractérisé en ce que l'étape b) est obtenue par voie physique et/ou chimique
29. Mousse obtenue par le procédé selon l'une des revendications 22 à 28

30. Mousse selon la revendication 29, caractérisée en ce qu'elle présente une masse volumique inférieure ou égale à $0,5 \text{ g/cm}^3$, de préférence inférieure ou égale à $0,3 \text{ g/cm}^3$

Contrainte (MPa)

Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 00/01900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/60 C08L77/00 C08G18/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 950 876 A (FARBENFABRIKEN BAYER) 26 February 1964 (1964-02-26) page 1, line 73 - page 2, line 109 page 3, line 60 - line 69 page 3, line 109 - page 4, line 76; claims 1-3,8; examples 2,4	1,9-11, 18
A	EP 0 424 548 A (BASF LACKE+FARBEN) 2 May 1991 (1991-05-02) page 2, line 45 - page 3, line 55; claims 1,5	1,9-11, 15
A	EP 0 449 419 A (TEXACO CHEMICAL) 2 October 1991 (1991-10-02) page 2, line 5 - page 5, line 32 page 7, line 45 - line 54; claims 1,11,17,18	1

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

23 October 2003

Date of mailing of the International search report

30/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.
PCT/FR 01/002900

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 372 292 A (BAYER) 13 June 1990 (1990-06-13) page 3, line 1 - page 4, line 34; claims 1-3	1
A	EP 0 409 599 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 23 January 1991 (1991-01-23) page 3, line 13 - page 6, line 37; claims 1,2	1

husbands and latent family members

PCT/FR 01/1900

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/01900

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G18/60 C08L77/00 C08G18/28

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 950 876 A (FARBENFABRIKEN BAYER) 26 février 1964 (1964-02-26) page 1, ligne 73 - page 2, ligne 109 page 3, ligne 60 - ligne 69 page 3, ligne 109 - page 4, ligne 76; revendications 1-3,8; exemples 2,4	1,9-11, 18
A	EP 0 424 548 A (BASF LACKE+FARBEN) 2 mai 1991 (1991-05-02) page 2, ligne 45 - page 3, ligne 55; revendications 1,5	1,9-11, 15
A	EP 0 449 419 A (TEXACO CHEMICAL) 2 octobre 1991 (1991-10-02) page 2, ligne 5 - page 5, ligne 32 page 7, ligne 45 - ligne 54; revendications 1,11,17,18	1

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 octobre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/10/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bourgonje, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/01900

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 372 292 A (BAYER) 13 juin 1990 (1990-06-13) page 3, ligne 1 - page 4, ligne 34; revendications 1-3 -----	1
A	EP 0 409 599 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 23 janvier 1991 (1991-01-23) page 3, ligne 13 - page 6, ligne 37; revendications 1,2 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux numéros de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/01900

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 950876	A	26-02-1964	DE 1122697 B	25-01-1962
			FR 1289074 A	30-03-1962
EP 0424548	A	02-05-1991	DE 3834859 A1	19-04-1990
			BR 8905173 A	15-05-1990
			EP 0424548 A1	02-05-1991
			JP 2191681 A	27-07-1990
EP 0449419	A	02-10-1991	US 5130382 A	14-07-1992
			CA 2033968 A1	01-10-1991
			DE 69103306 D1	15-09-1994
			DE 69103306 T2	01-12-1994
			EP 0449419 A1	02-10-1991
			JP 7126382 A	16-05-1995
EP 0372292	A	13-06-1990	DE 3840817 A1	07-06-1990
			AT 94179 T	15-09-1993
			BR 8906111 A	31-07-1990
			CA 2003106 A1	03-06-1990
			DE 58905537 D1	14-10-1993
			EP 0372292 A2	13-06-1990
			ES 2059682 T3	16-11-1994
			JP 2199136 A	07-08-1990
			JP 2797126 B2	17-09-1998
			US 5025039 A	18-06-1991
EP 0409599	A	23-01-1991	AU 632347 B2	24-12-1992
			AU 5908090 A	24-01-1991
			CN 1050726 A ,B	17-04-1991
			CN 1109070 A ,B	27-09-1995
			EP 0409599 A2	23-01-1991
			KR 9305396 B1	19-06-1993
			NZ 234512 A	26-05-1992
			US 5397810 A	14-03-1995
			JP 3285906 A	17-12-1991